

화학 열펌프의 기술 현황

Technology of chemical heat pump

김 성 현
S. H. Kim

고려대학교 화학공학과



- 1951년생
- 화학공학에서 분리공정을 전공하였으며 에너지·환경관련 분야 연구에 관심이 있다.

1. 머리말

과학과 기술의 발전에 따라 인류문명이 발달하고 산업이 고도화 되면서 수반된 것이 엄청난 양의 에너지 소모이다. 해마다 에너지 소모량은 크게 증가하고 있고 현재 인류가 사용하고 있는 화석연료의 양은 무한하지 않으며 대부분의 에너지원을 수입에 의존하고 있는 우리나라로서는 에너지의 효율적 활용에 대한 연구가 더욱 시급하다고 할 수 있다. 산업현장에서 발생하는 산업폐열에 대한 조사에 따르면 산업폐열의 형태는 증기온수, 포화수증기 등으로 다양하고 국내 폐열원의 종류 및 온도범위를 살펴보면 표 1과 같으며, 온도별로는 150~200°C의 폐열이 가장 많음을 알 수 있다.¹⁾ 국내 산업계에 사용되는 에너지 총량의 약 2/3 정도가 유용한 에너지로 활용되지 못한 채 손실되거나 자연계에 여러형태로 폐기되고 있으며, 절약 가능한 미활용 폐기에너지량의 약 50%를 회수, 재활용하여 보상될 수 있다면 비용으로 환산하여 막대한 값이 되며 이들 폐기에너지의 약 10%만 활용할 수 있다 할지라도 우리나라 총에너지의 약 3%를 절약하는 효과를 기대할 수 있는 것이다.

산업폐열을 회수, 활용할 수 있는 기술로서는 열교환 집적기술, 열펌프 및 냉동기술, 기계적 증기재압축 기술 그리고 에너지 저장 및 화학축열기술 등을 들 수 있으며 이러한 기술 중에서 가장 관심을 받고 있는 분야는 열교환 집적기술 및 열펌프 기술이다. 열펌프는 일을 가해줌으로써 무용한 에너지를 유용한 에너지로 전환시키는 기관으로서 기계식과 화학식이 주로 이용되고 있다. 화학식 열펌프는 기계식 열펌프에서 사용하는 압축기가 없으며 1차 에너지를 직접 이용하기 때문에 효율이 높음은 물론 장치면에서 움직이는 부분이 없어 수명이 길고 고온에서 사용이 가능할 뿐만 아니라 소음공해가 없는 장점을 가지고 있다. 선진 외국에서는 화학열펌프에 대한 관심이 커서 미국, 일본, 프랑스 등지에서 활발한 연구개발이 진행되고 있다. 본 기술보고에서는 화학열펌프의 기술현황에 대하여 중점 논하려 한다.

2. 화학 열펌프 역사

히트펌프란 저온의 열원에서 열에너지를 취출(取出)해서 이것을 더욱 고온인, 이용하기 쉬운

표 1 산업폐열의 종류 및 배출 온도 분포

업종	폐열원	온도범위(°C)	업종	폐열원	온도범위(°C)
식품	배증기	100~110	섬유	배가스	150~400
	냉각수	80		배증기	70~100
	폐온도	96~100		폐온수	50~70
		응축수		100	
제지 목재	배가스	150~180	화학	프로세스잠열	80~120
	배증기	50~70		배가스 현열	200~400
		배증기		60~140	
		배온수		30~60	
요업	터널킬른 예열대 연소 배가스	300~450	금속제철	철가열로배가스	270~1000
		180~250		도가니로 배가스	400~1200
		반사로 배가스		800~1100	
	소결로 배가스	200~230			
		열풍로 배가스		220~250	
		단조 주조현열		550~1000	
		냉각수		30~90	

열에너지로 바꾸는 장치를 말한다. 19세기 물리학의 눈부신 발전의 결과 사람들은 저온의 열에너지를 더욱 높은 온도의 열에너지로 바꾸는 것에 대한 가능성에 관심을 갖게 되었다. Joule은 가스의 온도와 압력의 관계를 밝히는 실험을 실시하였다. 이 원리를 응용한 냉각장치를 처음으로 제안한 것이 Piazzi Smythe 교수이다. 그리고 톰슨교수(후에 켈빈경)는 히트펌프의 최초의 제안자가 되었다.²⁾ Kelvin의 열펌프는 압축기와 팽창기가 일체로 되어있는 개방 사이클이었는데 그후 밀폐사이클형 증기압축기의 가능성도 예측하였다.

이후 1870년대 냉동기의 개발이 급속히 진행되면서 공기를 냉매로 하는 냉동기가 냉동 및 수송업계에 상당히 보급되었다. 그 이후 에테르, 암모니아, 염화메칠 등 다른 냉매에 대한 연구가 활발해져서 점차 공기 냉동기를 대체해 갔다. 1920년에는 암모니아 냉동기가 주류를 이루었고 1940년대 초에는 최초의 현대적 냉매인 불화탄화수소계의 R12가 사용되기 시작하였다. 이 시기에 열펌프의 본격적인 연구가 시작 되었으며, 1920년대에 Krauss와 Morley에 의해 최초로

열펌프의 응용에 대하여 검토되었는데 이는 Kelvin의 제안을 재평가하고 개량하였다. 1930년 Haldane이 암모니아를 사용하는 전동압축식 냉동장치를 제작하여 운전 데이터를 해석하고 그 사용범위를 넓혀 나감으로써 현대적 의미의 열펌프를 정립시켰다.

1930년대 경제 불황이 열펌프 개발의 자극제가 되었는데 전력 경제의 관점에서 주로 산업폐열 회수용 및 난방용으로서 설치되었다. 1935년에는 공조와 난방을 목적으로 물과 리튬브로마이드를 이용한 흡수 사이클 기계가 미국에서 제안되었다. 이 장치는 암모니아 냉매의 연소성과 폭발성으로 인한 위험 요소를 제거한 것으로 대형 건물의 온도 조절용으로 크게 호응을 얻었다. 압축식 열펌프는 냉매의 포화온도가 압력에 의하여 변하는 것을 이용한 것인데 비해, 흡수식 열펌프는 발생기, 응축기, 증발기, 흡수기의 4부분으로 구성되어, 동일 증기 압력하에서 냉매의 포화온도보다 흡수액의 평형온도가 높은 점을 이용하여, 어떤 온도에서 증발된 냉매가 흡수액에 흡수되면서 높은 온도의 열을 내는 것을 이용한 것이다. 1950년대까지 미국이 열펌프에 대한 기술

개발을 주도하면서 열펌프의 이용은 전세계적으로 확산 되었다. 그러나 열펌프 관련 기술의 발달은 미미하였는데 이는 조업상의 어려움과 미국 내 상대적으로 낮은 원유 가격에 기인한 것이고 오히려 유럽과 일본 등지에서 기존의 열펌프 시스템의 문제점을 개선하는 등 꾸준한 연구가 진행되었다.

1970년대 석유파동 이후 원유 가격의 상승으로 인해 난방전용 열펌프가 경제성을 갖게 되었으며 전력대신 연료를 직접 연소시켜 구동시킨 열펌프의 개발이 시작되어 1950년대 말 Ohio주립대학의 Beale 교수가 발명한 스테어링 엔진을 이용하는 열펌프의 발매가 미국에서 발표되었다. 또한 열펌프에 의한 주택의 난방용 에너지를 절감하고 인간의 생활양식이 날로 윤택해지면서 증가하는 주거용, 산업용, 빌딩의 공조 분야의 수요로 인해 전체 산업중 열펌프에 의한 냉동, 공조, 에너지 활용이 차지하는 부분이 매우 중요하게 되었다.³⁾

3. 화학열펌프의 현황

화학열 사이클은 1824년 Faraday가 NH₃와 AgCl의 반응에 따른 암모니아의 증발잠열을 이용한 냉동기의 개념을 제안한 것을 시작으로 다각적인 연구가 수행되어 왔다. 그러나 열화학 사이클은 표 2에서 제시된 축열 방법중 하나인 화학축열 기술에서 비롯된다. 일반적으로 관심이 집중되고 있는 축열방법은 화학축열이다. 현열 및 잠열이용법은 장기간의 저장이 곤란할 뿐만 아니라, 근본적으로 열펌프에 이용할 수 없다. 그러나, 화학축열은 흡·탈착, 용해 혹은 회석, 열화학반응 등의 화학열(넓은 범위로 조성변화

가 일어나는 모든 계를 포함)을 이용하며, 열을 반응열로 변환시켜 궁극적으로 화학물질의 형태로 저장하기 때문에 반응물질을 분리하여 보존하면 특별한 단열 조치가 없어도 장기간의 열 저장이 가능하다. 뿐만 아니라 화학축열은 현열 및 잠열축열에 비하여 축열밀도가 크다. 특히 이용 가치가 작은 저온의 열을 승온시키는 것이 가능하므로 작동유체의 압력조절에 의하여 화학열펌프, 화학열파이프 등에 적용할 수 있다. 그러므로 화학반응을 이용하여 CFC를 냉매로 사용하는 압축식 사이클을 대체할 수 있으므로, 여러가지 화학반응계에 대하여 많은 연구가 수행되고 있다. 화학열펌프에는 흡수식, 흡착식, 광화학반응식, 화학 반응식 등이 있으며 화학축열에서 각 사이클의 구성과 특징은 표 3과 같다.

3.1 흡수식 열펌프

흡수식 열펌프는 한 유체의 다른 유체에 대한 친화력에 토대를 두고 있다. 즉 진한 황산에 물을 가하면 열이 발생되면서 묽은 황산이 되고, 역으로 묽은 황산을 가열하면 물이 증발하여 진한 황산으로 돌아가는 현상을 이용하는 것이 한 예이다. 즉 흡수식 열펌프는 농도차에 따른 회석열(흡수열)을 이용하는 방법으로, LiBr등을 이용한 흡수식 열펌프가 이에 속한다.

3.2 흡착식 열펌프

흡착열 이용법은 제올라이트, 실리카겔, 활성탄 등 흡착체에 수증기 등의 가스를 흡착시키면 흡착열이 발생되고 역으로 열을 가하면 탈착되어 흡착체가 재생되는 현상을 이용하는 방법으로 대표적인 것이 고체에 대한 기체의 흡착이다. 흡착식 열펌프는 열원온도 및 유량의 변화에도 안정

표 2 물리적 및 화학적 열 저장방법

축 열 방 법	축열에 이용하는 원리
현 열 축 열	- 물질의 현열을 이용
잠 열 축 열	- 상변화시의 잠열을 이용
화 학 축 열	- 물리화학열 : 흡수열(회석열), 흡착열을 이용 - 화학반응열 : 광화학반응열, 열화학반응열을 이용

표 3 화학열펌프의 분류

반응의 구분	이용열	작동 매체	반응 물질	비고	
Liquid Absorption	희석열/ 응축열	H ₂ O	<ul style="list-style-type: none"> LiBr LiCl CaCl₂ H₂SO₄, NaOH 		
		NH ₃	H ₂ O		
	기체수화열	CFC11, CFC12 Ammine류	NMP DTG Chinoline	유기 흡수식 Clathrate	
Solid Adsorption	흡착열	H ₂ O, NH ₃ Alcohol	<ul style="list-style-type: none"> 제올라이트 활성탄 실리카겔 	흡착식	
Chemical Reaction	수화열/ 응축열	H ₂ O	<ul style="list-style-type: none"> CaO CaSO₄ Na₂S MgCl₂ Na₂B₄O₇ 		
	금속수소화 반응열	H ₂	<ul style="list-style-type: none"> 희토류-니켈계 Ti/Mn계 Zr/Mn계 	수소 흡장식	
	화학반응열	NH ₃	<ul style="list-style-type: none"> MnCl₂ 등 금속할로겐화물 NaX NH₄X (X = Cl, NO₃, I, Br, SCN) 고체암모니아화물 (용매 : Kerosine, n-Heptanol) 	고체계 (STELF) 액체계	
			Alcohol	<ul style="list-style-type: none"> HgCl₂ MgCl₂ CaCl₂ CuSO₄ MnCl₂ CuCl₂ 	
			CO ₂ , SO ₂	금속 산화물	
수소화 반응열	H ₂	<ul style="list-style-type: none"> 2-Propanol Acetone Cyclohexane-Benzene Acetone-Isopropanol Methanol-Acetaldehyde 	촉매이용 유기화합물계 저온형 유기화합물계		

된 성능을 유지할 수 있고, 흡수식과 마찬가지로 열원을 에너지원으로 사용하며, 구동부위가 없어 소음, 진동이 없다는 장점을 가지고 있다. 그러나 고체-기체 반응의 문제점으로 효율이 저조하며, 또한 물을 냉매로 사용하기 때문에 일반적으로 냉장, 냉동 시스템에는 사용할 수 없다는 단점을 가지고 있다.

3.3 광화학 열펌프

광화학 반응열 이용법은 주로 유기화합물에 빛을 쬐이면 이성체가 형성되면서 빛에너지가 내부

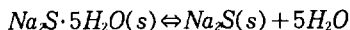
에너지로 저장되고, 적당한 촉매위를 통과시키면 방열하며 원래의 물질로 환원되는 현상을 이용하는 방법이다. 그러나 이 방법은 광증감제(sensitizer)를 필요로 하고, 중합체(polymer)가 생성된다는 단점이 있다. 따라서 광화학 사이클은 아직 이론적 가능성만 제시되어 있는 실정이다.

3.4 화학반응 열펌프

화학반응은 단변화 반응이기 때문에 기체의 평형압력과 반응온도가 Semi-Log 그래프인 Clausius-Clapeyron 선도에서 선형으로 표시됨으로

제어가 용이하다. 선진국에서는 화학열펌프에 대한 관심이 커져 미국, 일본 등지에서 활발히 연구되고 있다. 미국은 “advanced heat pump system project”를 추진하고 있으며 또한 유럽에서도 EEC가 추천한 “joule program”을 수행한 바 있고, 일본에서도 “NEDO(new energy and industrial technology development organization)”의 moonlight project의 일환으로 1993년부터 2000년까지 범용 기술개발에 심혈을 기울이고 있다.⁴⁾

물을 반응매체로 사용하는 열펌프 시스템은 $Na_2S \cdot 5H_2O/Na_2S$ 반응계를 비롯하여 $CaCl_2$, $MgCl_2$, $Na_2B_2O_7$, K_2CO_3 등이 있으나 그 중에서도 가장 유망한 것은 $Na_2S \cdot 5H_2O/Na_2S$ 반응계이며 반응식은 다음과 같다.



이 반응계는 스웨덴의 Royal Institute of Technology에서 연구되어, 태양열을 이용한 냉난방이 주목적인 “Tepidus”라는 제품이 개발되었다.⁵⁾ 이는 1993년 네덜란드 Delft대학의 Beijer에 의해 축열시스템(salt water energy accumulation and transformation system)으로 개발된 바 있다.

암모니아는 증발잠열이 물 다음으로 크며, 증발 및 응축이 쉽기 때문에 가소성, 유독성이 있음에도 불구하고 암모니아를 작동매체로 한 축열 및 열펌프시스템은 1970년대부터 제안되기 시작하여 현재까지 각국에서 실용화 및 응용 연구가 많이 수행되어 왔다.^{6)~9)} Swiss의 Taube 등^{10)~11)}은 열화학반응으로서 NH_4Cl , $LiCl$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $MnCl_2$ 및 $FeCl_2$ 와 암모니아 반응에 대한 기초 연구와 가능성에 대한 연구를 하였다. 한편 암모니아화물을 내포한 열파이프 시스템에 대해서도 검토하였는데, SALAMO(salt-ammonia)라 부르는 이 시스템은 $CaCl_2-NH_3$ 계 등을 이용하며 경수로 발전소에서 최고 260°C의 열을 100km 이내의 지역으로 운반하여, 120°C 전후에서 발열 반응을 일으켜 난방의 80~90%를 처리하는 것이다. Jadot 등^{12)~14)}은 5~100°C 사이에서 작동하는 열펌프 시스템으로 $CaCl_2$ 와 NH_4Cl , 또는 $MnCl_2$ 의 암모니아화물계를 이용하여 승온모드의

운전동작으로 80°C의 열원으로 40°C의 난방과 20°C의 냉방이 가능하게 하였다. 동경 이과대학의 米田 등^{15)~17)}은 $NiCl_2 \cdot 6/2NH_3$ 의 반응과 암모니아의 증발/응축상을 이용하는 열펌프의 연구를 하였다. 이 시스템은 태양에너지등의 저장을 목적으로 하는 축열모드이고, 축열과정에서 발생한 암모니아 가스를 압축기에서 액화시켜 저장하는 방법을 채택하였다. Martin Marietta Aerospace의 Rockenfeller 등¹⁸⁾은 저온측 반응에 $CaCl_2 \cdot 8/4NH_3$, 고온측 반응에 $MnCl_2 \cdot 6/2NH_3$, $MgCl_2 \cdot 2/1NH_3$, $MgCl_2 \cdot 2/1NH_3$ 4종에 대한 각각의 조합된 사이클을 통하여 축열 모드에서 실험하였다. Dunlup 등¹⁹⁾은 $ZnCl_2 \cdot 4/2NH_3$ 와 $CaCl_2 \cdot 8/4NH_3$ 를 조합시켜 승온 모드에 의한 난방을 하는 시스템을 제안하였다. 122°C 이상의 열원으로 얻어 53°C로 난방할 수 있는 시스템이다.

1985년부터 프랑스 Perpignan 대학내 IMP 연구소의 Spinner 등^{20)~22)}이 $MnCl_2$, $CaCl_2$ 등의 금속염화물에 NH_3 , H_2O , CH_3NH_3 등을 매체로 하여 냉장/냉동 시스템에 대해서 획기적인 연구 결과를 발표하였고, 이 기술을 프랑스 ELF사가 모듈화하여 STELF(systèmes thermochemique energetique á liant FLF-IMP) 시스템이라 부르며 실용화를 위해 다국간 이 기술협력하에 연구를 수행하고 있으며, 특히 미국의 Rocky 연구소와 기술개발 및 특허권을 경쟁하고 있어 주목되고 있다.^{23)~24)} 이 시스템은 통상 암모니아-무기염의 반응계가 단지 축열기술에 머물러 있던 것을 팽창축열을 지지체로 사용하여 기-고 반응계 화학열펌프의 문제점인 열전달과 물질전달을 개선하고 반응의 열화문제를 극복한 것이 특징이며 우수한 성능 및 몇가지 장점들로 인하여 냉동기, 냉장고, 에어컨, 냉온수기 등 활용이 다양하고 또한 용량범위도 소형에서부터 주거용 및 건물용, 중대형까지 넓어 광범위하게 활용될 전망이다.

국내에서도 열펌프 시스템 응용에 대한 관심이 높아지고 있고, 2-propanol-acetone system에 대한 연구가 KIST에서 행해졌으며 STELF 시스템에 대한 연구가 몇몇 대학과 연구소에서 행

표 4 화학열펌프의 특성 비교

구 분	STELF	금속수소화물	제올라이트 흡착식	액/기 흡수식 (NH ₃ /NaI)	LiBr 흡수식
모 드	열펌프 열변환기 저장	열펌프 열변환기 저장	열펌프 열변환기 저장	열펌프 열변환기 저장	열펌프 열변환기
작 동	연속, 비연속	비연속	비연속	연속, 비연속	연속
저 장 용 량 (Wh/kg)	400~700	350~500	200~300	200~300	매우 낮음
출 력 (W/kg)	500~수천	200~300	200~300	20~200	
온 도	-50~350°C	-50~400°C	-10~220°C	200°C 이하	150°C 이하
압 력	0.1~20bar	0.1~20bar	0.15 bar 이하	15 bar 이하	
특 징	<ul style="list-style-type: none"> 전달항상을 위한 첨가제 평형상태의 단순변이 	<ul style="list-style-type: none"> 단순변이 	<ul style="list-style-type: none"> 이중변이 	<ul style="list-style-type: none"> 단순변이 	<ul style="list-style-type: none"> 이중변이

해지고 있지만 근원적인 문제점을 해결하기 위한 시스템 개발연구에 미진한 상태이다.

이외에도 수소가 금속에 저장될때 발생하는 열을 이용하는 수소 흡착식 열펌프가 있는데, 이것은 단위무게당 출력이 뛰어나며, 2개의 반응기만으로 연속 운전이 가능하고, 시스템 구성이 간단한 잇점이 있으나, 수소저장 합금의 제작가격, 시스템의 안전도, 적당한 반응속도, 화학/물리적 안정성, 불순가스의 영향 등 극복해야 할 요소가 많다. 이상 현재 경쟁적으로 개발되고 있는 화학 열펌프의 주요 특성은 표 4와 같다.

4. 암모니아-금속염화물계 화학열펌프

4.1 원리 및 기술개발 현황

화학열펌프의 시초가 Faraday의 NH₃와 AgCl 반응이었던 것을 보더라도, 암모니아는 냉매로서 여러가지 장점을 갖는다. 암모니아는 증발잠열이 물 다음으로 크고, 증발 및 응축이 용이한 열역학적 특성과 뛰어난 열 및 물질전달의 특성을 가지고 있어서 매우 좋은 기계적 기록 계수를 나타

내며, 할로겐 기계에 널리 사용되는 구리나 그 합금을 제외할 경우 냉방기 순환의 구성 부품에서 화학적으로 중성이다. 또한 현재 세계적 관심이 높아지고 있는 환경의 측면에서 보더라도 암모니아 가스가 공기보다 두배나 가볍기 때문에 공기중에 방출되면 대기 속으로 곧 올라가 며칠 내에 분해되며, 대기권에서의 비등 온도가 약 -30°C로서 기체상태로 존재하기 때문에, 수질오염의 위험도 전혀 없다. 그리고, 완전한 수소 화합물로서, 오존층에 아무런 영향도 미치지 않고 지구온난화 등에도 전혀 영향을 미치지 않는 등 환경문제에 있어 거의 완벽한 냉매라 할 수 있다. 또한 암모니아의 위험성에 대해서도 널리 알려져 있는데, 특히 공기중의 농도가 16~25% 이면 자연발화하고 인화점이 651°C이며, 물과 반응시 급격히 반응하여 큰 열을 발생하며, 25ppm 이상에서는 질식 효과가 있으나 공기중에 5ppm 정도에서도 특이한 냄새를 동반하므로 사고를 미리 예방할 수 있다.

프랑스에서는 1989년 ELF사의 지원하에, 과학기술연구원(CNRS)내 IMP 연구소의 B. Spin-

ner 교수팀에 의하여 세계 최초로 고-기 반응의 문제점을 근원적으로 해결할 수 있는 전동성 반응매체(reactive block)를 발명하였다. 즉 기-고 반응의 문제점을 해결하기 위하여, 프랑스 국립과 학기술원(CNRS) 산하 IMP연구소의 B. Spinner 교수팀은 질량 및 열의 이동과 속도에 관한 연구의 일환으로 전달특성을 개선할 수 있는 흡착제를 조사하였다. 그 결과 천연흑연은 열전도도가 우수할 뿐만 아니라 어떤 조건하에서 수많은 화합물이나 그 혼합물을 흡착할 수 있다는 것을 발견하게 되었다. 즉 이들 화합물이나 혼합물들은 흑연복합물(graphite complex)을 형성하는 흑연구조망(graphite network)의 작은 일들 사이에 삽입된다. 위와 같은 흑연의 흡착 특성을 이용하여 Coste 등²⁵⁾은 흑연을 처리하여 흑연 복합물을 만들고 이를 팽창시켜 팽창흑연(expanded graphite)을 제조하였으며, 이 팽창흑연을 염과 혼합하여 반응불력을 제조함으로써 반응속도와 전달현상의 문제점을 동시에 해결하였다. 비표면적이 크고 얇은 조각의 형태로 존재하는 팽창흑연은 제한된 매체에서조차 가스의 확산을 허용하며 팽창흑연과 염의 혼합물을 반응고체로 사용함으로써 열전도도가 금속도체만큼 향상된다. 가스 및 팽창흑연과 반응고체의 혼합물로 구성된 시스템은 높은 에너지 밀도를 가질 수 있으며 빠른 반응속도와 작은 열교환 면적에서도 고출력으로 작동할 수 있다. 그러나 염의 팽창현상(swelling)이 일어나서 반응매체의 세공(pore)을 봉쇄함으로써 적정 충전율 이상에서는 에너지 축열밀도가 저하된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 Roča 등²⁶⁾은 개량된 팽창흑연(second expanded graphite)을 개발함으로써 고-기 열화학반응 시스템의 반응속도와 전달현상의 문제점을 동시에 해결할 수 있게 되었다. 일반 재료는 잦은 화학 반응에 의하여 재료 자체가 퇴화하는 등으로 재현성이 작으며, 열전도율이 0.05W/m·k(단열재로 사용하는 스티로폴의 열전도율은 0.03W/m·k)에 지나지 않는다. 그러나 반응불력의 열전도율은 25~30W/m·k(전도율이 좋은 철의 경우 열전도율이 45~50 W/m·k 임)이며, 재현성에 있어서도 반영구적이다.

프랑스의 ELF사는 위와 같은 연구를 토대로 열화학반응을 이용한 열펌프 시스템을 모듈화한 STELF 공정을 개발하여 특허를 획득하였다. 기존의 열펌프는 일반적으로 150°C까지 승온시킬 수 있으나 STELF 공정은 고온축열도 가능하여 사용 온도가 -50°C에서 +350°C까지, 즉 냉동부터 공정용 고온의 열 등 다방면에 적용이 가능하다. 뿐만 아니라 기존의 냉난방기술, 폐열이용 및 열저장 기술 등 열의 이동시스템에서 기존시스템보다 월등한 에너지 절약을 보이고 있으므로 STELF 공정의 파급효과는 매우 크리라 예상된다. 독일 벤츠사에서 STELF 공정을 이용하여, 열대 및 사막지대에서 전기없이 사용할 수 있는 태양열 제빙기를, 프랑스 BOYÉ사에서는 냉·난방복을, 프랑스 SOFRIGAM사에서는 레저 및 의료용 아이스박스(portable ice box)등의 개발에 성공하여 상용화 단계에 들어서고 있다.

국내에서도 STELF 공정에 대한 관심이 집중되어, 관련 기업들이 한국이동에너지 연구조합을 결성하였다. 한국이동에너지연구조합은 1993년 2월에 프랑스의 ELF사와 화학반응 시스템을 이용한 STELF 공정의 응용개발 판매권에 대한 인수계약을 체결하고, 가정용 에어컨, 빌딩용 냉난방장치, 폐열을 활용하기 위한 시스템 등의 분야에서 STELF 공정을 응용하기 위한 본격적인 연구개발을 진행하고 있다.

4.2 작동 사이클

암모니아-금속염화물계 화학열펌프 시스템은 크게 두가지로 구분할 수 있다. 하나는 고온의 열을 흡수하여 저열원을 중간온도의 열에너지로 재생하는 흡수식이며 다른 하나는 중간 온도의 폐열을 저온으로 일부 배출하고 고열원을 얻어내는 승온식이다. 작동 사이클은 흡수식과 승온식의 경우 암모니아의 흐름방향만 반대이므로 흡수식 열펌프에 대해서만 살펴본다. 가장 간단한 시스템은 하나의 기고 반응기와 증발기, 응축기 등으로 구성된다. 저압에서는 기고 반응기와 증발기가 연결된다. 압력차로 인해 증발기에서 암모니아가 Q_{evap} 의 열을 흡수하여 기화되면서 냉(冷)을 생성하고 기고반응기로 이동하면 중온인

T_m 의 온도에서 흡착이 진행되어 Q_{cond} 의 열을 발생하게 된다. 고압에서 반응기를 Q_{des} 의 열로 가열하면 흡착되었던 암모니아가 탈착하여 응축기로 이동하여 액체 암모니아가 되면서 Q_{cond} 의 열을 발생하게 된다. 이 과정을 그림 1 (a)에 나타내었다. (a)의 응축기와 증발기 대신에 다른 열을 사용하는 기고 반응기를 사용하면 두 개의 반응기 중 일정온도에서 평형 증기압이 큰 물질이 발생기 내 반응물이 되고 작은 물질이 재생기가 되도록 하여 흡수식 열펌프를 구성할 수 있다. (b)의 압력 온도 선도 상에서 왼쪽의 반응기가 발생기가 된다. 실온(T_m)에서 반응기간의 가스통로를 개방하면 암모니아가 자연히 발생기내 금속염화물에서 탈착되어 재생기의 금속염화물로 흡착되는 과정에서 반응열로 인해 재생기에서 발열된다. 한편 재생단계에서는 암모니아를 재생기에서 발생기로 다시 순환시켜 주어야 하는데 이를 위해서 고온(T_h)으로 가열하면 암모니아를 탈착시킨다. 두 금속염화물이 암모니아와 반응하여 생성된 반응생성물의 평형증기압을 (b)와 같

이 압력온도 선도로 표시하였고 선도상에 암모니아의 순환과정을 나타내었다.

화학열펌프의 성능은 크게 성능계수(COP, coefficient of performance)와 에너지계수(COA, coefficient of amplification)등으로 표시한다. 성능계수는 냉을 생성하는 단계에서의 화학열펌프의 성능을 나타내고 에너지계수는 가열단계에서의 성능을 표시하며 각각의 표현식은 다음과 같다.

$$COP = \frac{Q_{evap}}{Q_{des}} = \frac{\Delta H_1}{\Delta H_2}$$

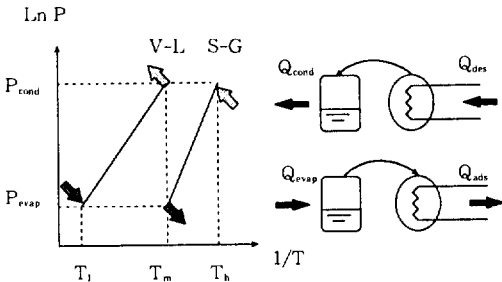
$$COA = \frac{Q_{cond} + Q_{ads}}{Q_{des}} = \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{\Delta H_2}$$

5. 맺음말

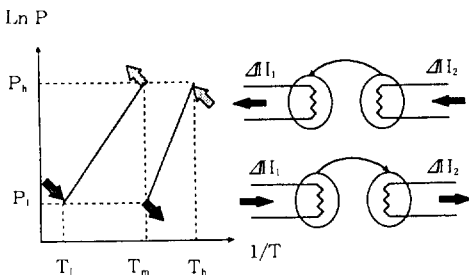
지금까지 화학열펌프의 종류 및 기술개발의 응용과 현황에 대해서 살펴보았다. 현재까지 상용화 단계에 있는 열펌프 시스템은 이미 언급한 바와 같이 흡수식/흡착식과 기계식이 거의 대부분이다. 화학반응식 열펌프 자체는 비교적 짧은 역사를 가지고 있으나 그 시스템을 구성하는데 필요한 화학반응, 열역학적 배경 및 반응속도에 관한 지식은 오래전부터 축적되어왔기 때문에 기존 열펌프의 기계적 설계기술을 활용하면 단시일 내에 실용화될 것으로 기대된다. 화학반응식 열펌프는 기계식 열펌프에 사용하는 압축기가 없으며 1차에너지를 직접 이용하기 때문에 효율이 높은 것은 물론 장치면에서 기계적으로 움직이는 부분이 없어 수명이 길고 고온에서 사용이 가능할 뿐만 아니라 소음공해가 없다는 장점을 가지고 있어 앞으로 개발되면 활용범위는 대단히 많을 것으로 전망된다.

참고문헌

1. 조명제, 1985, "폐열회수장치 이용기술에 관한 연구", 한국동력자원 연구소.
2. 편집부, 1991, "히트펌프의 원리와 응용 (I)", 냉동공조기술, 제8권, 제6호, pp. 375.



(a) basic salt-liquid-gas system



(b) basic salt-salt-gas system

그림 1 화학열펌프의 작동 사이클

3. 최승훈, 1995, "암모니아-팽창축연에 함침된 금속염화물계를 이용한 열변환기 특성에 관한 연구", 고려대학교, 박사학위 논문.
4. 이종호, 이세일, 최승훈, 1995, "화학반응을 이용한 냉장, 냉동시스템 개발에 관한 연구", 통상산업부 연구보고서.
5. Wettermark, G., 1979, "Storage of Heat- A Survey of Efforts and Possibilities", Swedish Council for Building Research.
6. Best, R., Eisa, M. A. R. and Holland, F. A., 1987, "Thermodynamic Design Data for Absorption Heat Pump Systems Operating on Ammonia-Water Part I. Cooling", Heat Recovery Systems & CHP, Vol. 7, No. 2, pp. 167.
7. Dufour, L. C., Hartoulari, R and Moutaabbid, M., 1988, "Solid-Ammonia Systems and Solar Refrigeration : A Kinetic Study of the Barium Chloride/Ammonia Systems", Reactivity of Solids, Vol. 5, pp. 205.
8. Rockenfeller, U., and Roose, T. T., 1988, "Gas Fired Complex Compound Heat Pump", Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf., Vol. 23, pp. 321.
9. Balat, M., and Spinner, B, 1993, "Optimization of a Chemical Heat Pump Energetic Density and Power", Heat Recovery System & CHP, Vol. 13, No. 3, pp. 277.
10. Taube, M., 1978, "Duplex Chemical System for the Storage and Container Transport of Heat for District Heating", Nuclear Technology, Vol. 38, pp. 62.
11. Taube, M., 1980, "Opportunities and Limitations for the Use of Ammoniated Salts as a Carrier for Thermochemical Energy Storage", Int. Seminar on Thermochemical Energy Storage, Stockholm, pp. 349.
12. Jadot, R., 1982, "Energy Storage in Chemical Reaction, Study of A Chemical Heat Pump", Solar Energy Appl. Dwell, pp. 193.
13. Jadot, R., 1982, "Energy Storage in Chemical Reaction", Study of Chemical Heat Pump", Solar Energy Appl. Dwell, pp. 400.
14. Bougard, J., Jadot, R. and Poulain, V., 1994, "Solid-Gas Reaction Applied to Thermotransformer Design", Proceeding of IAHP, Vol. 31, pp. 413.
15. Yonededa, N., 1983, "Chemical Heat Pump System Using NiCl₂ Ammine Compound", Proc. ISES, Perth, pp. 1352.
16. Howerton, M. T., 1977, "Reversible Thermochemical Storage System", Proc. Front Power Technol. Conf. Vol. 15, pp. 1.
17. Haas, W. R., Jaeger, F. A. and Howerton, M. T., 1979, "Thermochemical Energy Storage and Heat Pump System Using Ammoniated Salts", Proc. of Solar Energy Storage(VI), pp. 473.
18. Martin Marietta Corp., 1981, "Thermal Storage for Solar cooling Using Paired Ammoniated Salt Reactors(Final Report)", US DOE Rep., No. CS-34700-T-1.
19. Dunlup, R. M., 1980, "Heat Driven Heat Pump Using Paired Ammoniated Salts", US Pat Appl, No. 6-182367.
20. Goetz, V., Elie, F. and Spinner, B., 1991, "The structure and Performance of Single Effect Solid-Gas Chemical Heat Pump", Heat Recovery Systems & CHP., Vol. 13, No. 1, pp. 79.
21. 柏木孝夫, 1991, "高性能 Chemical Heat Pump 應用事例集", Science Forum, Tyoko.
22. Mazet, N., Meyer, P., Neveu, P. and Spinner, B., 1994, "Concept and Study of a Double Effect refrigeration Machine Based on the Sorption of Solid and Ammonia Gas and Controlled by Heat Pipe", Proceeding of IAHP, Vol. 31, pp. 407.
23. Lebrun, M., Mauran, S. and Spinner, B.,

- 1989, Pat. FR 895268.
24. Rockenfeller, U., 1989, US Pat. 90-01171.
25. Coste, 1986, "Gaseous-Solid Reaction",
US Patent 4,595,774.
26. Roca, 1992, "Reaction Medium Improving
the Characteristics of Absorption and of
Desorption of a Gas", US Patent 5,086,
022.